

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of )  
Osamu MIYAHARA et al. ) Group Art Unit: Unassigned  
Application No.: Unassigned ) Examiner: Unassigned  
Filed: October 9, 2003 ) Confirmation No.: Unassigned  
For: METHOD OF HEAT TREATMENT )  
FOR Ni-BASE ALLOY TUBE )

**SUBMISSION OF CERTIFIED COPY OF PRIORITY DOCUMENT**

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

Japanese Patent Application No. 2002-035878

Filed: February 13, 2002

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

By: Platon N. Mandros  
Platon N. Mandros  
Registration No. 22,124

Date: October 9, 2003

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日      2002年  2月13日  
Date of Application:

出願番号      特願2002-035878  
Application Number:

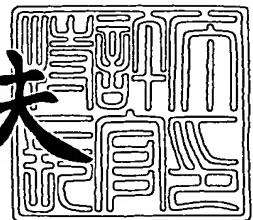
[ST. 10/C] :      [JP2002-035878]

出願人      住友金属工業株式会社  
Applicant(s):

2003年 9月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 49843S2163  
【あて先】 特許庁長官 殿  
【国際特許分類】 C25D 1/04  
【発明の名称】 Ni 基合金管の熱処理方法  
【請求項の数】 5  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東向島西之町 1 番地  
住友金属工業株式会社関西製造所特殊管事業所内  
【氏名】 宮原 整  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東向島西之町 1 番地  
住友金属工業株式会社関西製造所特殊管事業所内  
【氏名】 井本 利広  
【発明者】  
【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東向島西之町 1 番地  
住友金属工業株式会社関西製造所特殊管事業所内  
【氏名】 穴田 博之  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 33 号  
住友金属工業株式会社内  
【氏名】 來村 和潔  
【特許出願人】  
【識別番号】 000002118  
【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100083585  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 穂上 照忠

**【選任した代理人】****【識別番号】** 100103481**【弁理士】****【氏名又は名称】** 森 道雄**【手数料の表示】****【予納台帳番号】** 009519**【納付金額】** 21,000円**【提出物件の目録】****【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 9710230**【包括委任状番号】** 9711249**【プルーフの要否】** 要

【書類名】明細書

【発明の名称】Ni基合金管の熱処理方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

連続式熱処理炉により被処理管を650～1200℃で1～1200分保持するNi基合金管の熱処理方法であって、露点が−60℃から+20℃までの範囲内にある水素または水素とアルゴンの混合ガスからなる雰囲気ガスを供給する少なくとも2基のガス供給装置を前記連続式熱処理炉の出側に被処理管の進行方向への移動が自在なように設け、そのうちの1基のガス供給装置と連続式熱処理炉内を貫通するように配置されるガス導入管とを用いて連続式熱処理炉に進入する以前の被処理管の内部にその進行方向の先端側から前記の雰囲気ガスを供給しつつ被処理管を連続式熱処理炉内に装入する一方、被処理管の先端が連続式熱処理炉の出側に到達した後に被処理管の内部への雰囲気ガスの供給を他のガス供給装置からの供給に切り替える操作を繰り返すことを特徴とするNi基合金管の熱処理方法。

【請求項 2】

連続式熱処理炉により被処理管を650～1200℃で1～1200分保持するNi基合金管の熱処理方法であって、露点が−60℃から+20℃までの範囲内にある水素または水素とアルゴンの混合ガスからなる雰囲気ガスを供給する少なくとも1基のガス供給装置を連続式熱処理炉の入側と出側に被処理管の進行方向への移動が自在なようにそれぞれ設け、連続式熱処理炉の入側に設けたガス供給装置と、被処理管よりも長くかつ連続式熱処理炉内を貫通するように配置されるガス導入管とを用いて連続式熱処理炉に进入する以前の被処理管の内部にその進行方向の先端側から前記の雰囲気ガスを供給しつつ被処理管を連続式熱処理炉内に装入する一方、被処理管の先端が連続式熱処理炉の出側に到達した後に被処理管の内部への雰囲気ガスの供給を連続式熱処理炉の出側に設けたガス供給装置からの供給に切り替える操作を繰り返すことを特徴とするNi基合金管の熱処理方法。

【請求項 3】

Ni基合金管が、質量%で、C:0.01~0.15%、Mn:0.1~1.0%、Cr:10~40%、Fe:5~15%およびTi:0~0.5%を含み、残部がNiおよび不純物からなるNi基合金からなることを特徴とする請求項1または2に記載のNi基合金管の熱処理方法。

#### 【請求項4】

650~1200°Cで1~1200分間保持する熱処理の後、さらに650~750°Cで300~1200分間保持する熱処理を行うことを特徴とする請求項1から3までのいずれかに記載のNi基合金管の熱処理方法。

#### 【請求項5】

熱処理を行うNi基合金管が、冷間加工管であることを特徴とする請求項1から4までのいずれかに記載のNi基合金管の熱処理方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

##### 【発明の属する技術分野】

本発明は、管の内面に母材からのNi溶出を抑制する酸化皮膜を有するNi基合金管を工業的規模で安価に製造することができるNi基合金管の熱処理方法に関する。

##### 【0002】

##### 【従来の技術】

Ni基合金は、機械的性質にも優れているので種々の部材として使用されている。特に原子炉の部材として使用される材料としては、高温水に曝されるので耐食性に優れたNi基合金が使用され、たとえば、加圧水型原子炉（PWR）の蒸気発生器の伝熱管にはアロイ690（60%Ni-30%Cr-10%Fe、商品名）が使用されている。

##### 【0003】

これらは短いもので数年、長い場合には数10年もの間、原子炉の炉水環境である300°C前後の高温水の環境で用いられることになる。Ni基合金は、耐食性に優れており腐食速度は遅いが、長期間の使用によりわずかではあるがNiが母材から溶出してNiイオンとなる。

**【0004】**

溶出したNiは、炉水が循環する過程で、炉心部に運ばれ燃料の近傍で中性子の照射を受ける。Niが中性子照射を受けると核反応によりCoに変換する。Coは、半減期が非常に長いため、放射線を長期間放出し続ける。従って、溶出Ni量が多くなると、定期検査などをおこなう作業者の被曝線量が増大する。

**【0005】**

被曝線量を少なくすることは、軽水炉を長期にわたり使用していく上で非常に重要な課題である。従って、これまでにも材料側の耐食性の改善や原子炉水の水質を制御することによりNi基合金中のNiの溶出を防止する対策が採られてきた。

**【0006】**

特開昭64-55366号公報には、Ni基合金伝熱管を10-2~10-4 torrという真空中度の雰囲気で、400~750℃の温度域で焼鈍してクロム酸化物を主体とする酸化皮膜を形成させ、耐全面腐食性を改善する方法が開示されている。また、特開平1-159362号公報には、不活性ガス中に10-2~10-4体積%の酸素を混入させ、400~750℃の温度域で熱処理してクロム酸化物(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を主体とする酸化皮膜を生成させ耐粒界応力腐食割れ性を改善する方法が開示されている。

**【0007】**

特開平2-47249号公報および同2-80552号公報には、加熱器管用ステンレス鋼を特定量の酸素を含む不活性ガス中で加熱してクロム酸化物からなる皮膜を生成させることにより、ステンレス鋼中のNiやCoの溶出を抑制する方法が開示されている。

**【0008】**

特開平3-153858号公報には、Cr含有酸化物をCrを含まない酸化物より多く含む酸化物層を表面に備えた高温水中での耐溶出性ステンレス鋼が開示されている。

**【0009】**

これらの方法は、いずれもCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする酸化皮膜を熱処理により生

成させることにより金属溶出量を低減させるものである。しかし、これらの方法で得られたCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜は、長期間の使用では損傷等によって溶出防止の効果が失われる。これは、皮膜厚さが不十分なこと、皮膜構造が不適当なこと、および皮膜中のCr含有量が少ないことが原因であると考えられる。

### 【0010】

特開平4-350180号公報には、内面電解研磨した超高純度ガス用ステンレス鋼管（いわゆるEP管）を順次連結しながら内面に水素ガスを連続的に供給しつつ固溶化熱処理を施すことにより、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする不働態皮膜を生成させて管内面からのガス成分の放出を減少させる方法が開示されている。この方法は、均一な不働態皮膜を容易に形成できるが、電解研磨等の高清浄度化のための前処理を要するため、工数が多く費用が嵩む。

### 【0011】

#### 【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、事前に管内面の電解研磨等の費用のかかる前処理を必要とせずに、長期間にわたり高温水環境でNiの溶出が極めて少ないNi基合金管を工業的規模で安価に製造することができるNi基合金管の熱処理方法を提供することにある。

### 【0012】

なお、上記のNi基合金製管とは、その内面に、金属元素の総量に占めるCrが50%以上であるCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする第1層、およびこの第1層の外側に存在するMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主体とする第2層の少なくとも2層を含む酸化皮膜を有し、上記第1層のCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶粒径が50~1000nmで、酸化皮膜の全厚みが180~1500nmの管である。

### 【0013】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明は、下記(1)および(2)のNi基合金管の熱処理方法を要旨とする。なお、以下の説明において、成分含有量の%は、特に断らない限り質量%である。

(1) 連続式熱処理炉により被処理管を650~1200℃で1~1200分保

持するNi基合金管の熱処理方法であって、露点が-60℃から+20℃までの範囲内にある水素または水素とアルゴンの混合ガスからなる雰囲気ガスを供給する少なくとも2基のガス供給装置を前記連続式熱処理炉の出側に被処理管の進行方向への移動が自在なように設け、そのうちの1基のガス供給装置と連続式熱処理炉内を貫通するように配置されるガス導入管とを用いて連続式熱処理炉に進入する以前の被処理管の内部にその進行方向の先端側から前記の雰囲気ガスを供給しつつ被処理管を連続式熱処理炉内に装入する一方、被処理管の先端が連続式熱処理炉の出側に到達した後に被処理管の内部への雰囲気ガスの供給を他のガス供給装置からの供給に切り替える操作を繰り返すことを特徴とするNi基合金管の熱処理方法。

(2) 連続式熱処理炉により被処理管を650～1200℃で1～1200分保持するNi基合金管の熱処理方法であって、露点が-60℃から+20℃までの範囲内にある水素または水素とアルゴンの混合ガスからなる雰囲気ガスを供給する少なくとも1基のガス供給装置を連続式熱処理炉の入側と出側に被処理管の進行方向への移動が自在なようにそれぞれ設け、連続式熱処理炉の入側に設けたガス供給装置と、被処理管よりも長くかつ連続式熱処理炉内を貫通するように配置されるガス導入管とを用いて連続式熱処理炉に進入する以前の被処理管の内部にその進行方向の先端側から前記の雰囲気ガスを供給しつつ被処理管を連続式熱処理炉内に装入する一方、被処理管の先端が連続式熱処理炉の出側に到達した後に被処理管の内部への雰囲気ガスの供給を連続式熱処理炉の出側に設けたガス供給装置からの供給に切り替える操作を繰り返すことを特徴とするNi基合金管の熱処理方法。

#### 【0014】

上記(1)および(2)の方法においては、そのNi基合金管は、C:0.01～0.15%、Mn:0.1～1.0%、Cr:10～40%、Fe:5～15%およびTi:0(好ましくは0.1)～0.5%を含み、残部がNiおよび不純物からなるNi基合金、さらには、質量%で、C:0.015～0.025%、Si:0.50%以下、Mn:0.50%以下、Cr:28.5～31.0%、Fe:9.0～11.0%を含み、残部が58.0%以上のNiおよび不純

物からなり、不純物としてのC o、C u、S、P、N、A l、B、T i、M oおよびN bが、それぞれ、0. 0 2 0 %以下、0. 1 0 %以下、0. 0 0 3 %以下、0. 0 1 5 %以下、0. 0 5 0 %以下、0. 4 0 %以下、0. 0 0 5 %以下、0. 4 0 %、0. 2 %以下、0. 1 %以下であるN i 基合金からなるものであることが望ましい。

### 【0015】

また、上記（1）および（2）の方法においては、その熱処理の後に、さらに650～750℃で300～1200分間保持する熱処理を施してもよい。また、N i 基合金管は冷間加工を施したものであることが望ましい。これは、冷間加工はN i 基合金製管の内表面をC r が拡散しやすい状態にし、後続の酸化皮膜形成処理において酸化皮膜形成を促進する効果があるからである。

### 【0016】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の熱処理方法について、添付図面を用いて詳細に説明する。

### 【0017】

図1は、請求項1に記載の本発明の熱処理方法の一実施態様を示す平面図（炉内部分は炉中の平面図）である。同図（a）は先行の熱処理中の被処理管群1 aと後続の熱処理前の被処理管群1 bに対する管の内部への雰囲気ガスの供給態様を示す。同図（b）は熱処理中の先行被処理管群1 aと後続被処理管群1 bに対する管の内部への雰囲気ガスの供給態様を示す。同図（c）は熱処理中の後続被処理管群1 bに対する管の内部への雰囲気ガスの供給切り替え態様を示す。

### 【0018】

図1において、連続式熱処理炉（以下、単に熱処理炉という）5は、加熱帶5 aと冷却帶5 bとを備えている。この熱処理炉5の炉内雰囲気は水素ガス雰囲気で、大気が流入しないように大気圧よりも若干高い炉圧に設定されている。

### 【0019】

熱処理炉5の出側（図中の右方）には、2基のガス供給装置4 a、4 bが設けられている。このガス供給装置4 a、4 bは、いずれも、白抜き矢印の方向に搬送される被処理管群1 a、1 bと同じ方向へ進退可能に設けられている。なお、

図示例のガス供給装置4aと4bは、干渉しないように、紙面に対して垂直な方向に位置をずらして配置されている。

#### 【0020】

先行の被処理管群1aと後続の被処理管群1bは、いずれも、図2にその拡大図を示すように、ガス導入管3が並設されたヘッダー2の先細のノズル2aにその先端部が差し込まれている。ここで、ヘッダー2とガス導入管3は導通していない。

#### 【0021】

図1に示す方法においては、露点が-60°Cから+20°Cの範囲内にある水素または水素とアルゴンの混合ガスからなる雰囲気ガス（以下、単に雰囲気ガスという）を、熱処理中の先行の被処理管群1aの管の内部にはガス供給装置4aから供給し、熱処理前の後続の被処理管群1bの管の内部には先行の被処理管群1aのヘッダー2に併設されたガス導入管3を介してガス供給装置4bから供給する（同図（a）参照）。

#### 【0022】

次いで、上記の状態を保持したまま、先行の被処理管群1aと後続の被処理管群1bを白抜き矢印の方向に搬送して両群の被処理管を熱処理する（同図（b）参照）。

#### 【0023】

その後、後続の被処理管群1bの先端が熱処理炉5の出側に到達した後、次の操作を行う。（1）先行の被処理管群1aのヘッダー2とガス供給装置4aの接続を解除する。（2）先行の被処理管群1aのガス導入管3と後続の被処理管群1bのヘッダー2の接続を解除する。（3）後続の被処理管群1bのヘッダー2とガス供給装置4aを接続する。即ち、後続の被処理管群1bの接続をガス供給装置4bからガス供給装置4aに切り替える。（4）先行の被処理管群1aのガス導入管3とガス供給装置4bの接続を解除する。（5）ガス供給装置4bを次の後続の被処理管群1cの管内部へ雰囲気ガスを供給するために、被処理管群1cのガス導入管3に接続すべく待機させる（同図（c）参照）。

#### 【0024】

図3は、請求項2に記載の本発明の熱処理方法の一実施態様を示す図1と同様の平面図である。同図(a)は熱処理前の先行の被処理管群1aに対する管の内部への雰囲気ガスの供給態様を示す。同図(b)は熱処理中の先行の被処理管群1aの管の内部への雰囲気ガスの供給切り替え態様を示す。同図(c)は熱処理中の先行の被処理管群1aと後続の被処理管群1bの管の内部への雰囲気ガスの供給態様を示す。

#### 【0025】

図3において、熱処理炉5は図1の場合と同じである。この方法では、図1の場合と異なり、熱処理炉5の入側(図中の左方)と出側(図中の右方)に、それぞれ、1基のガス供給装置4aと4bが設けられている。このガス供給装置4a、4bは、図1の場合と同様に、いずれも、白抜き矢印の方向に搬送される被処理管群1a、1bと同じ方向へ進退可能に設けられている。

#### 【0026】

熱処理前の先行の被処理管群1aおよび後続の被処理管群1bは、いずれも、図4にその拡大平面図を示すように、長手方向の中央部に設けられ、その右端部に開閉可能な栓体2bが装着された突起部2cを有するヘッダー2の先細のノズル2aにその先端部が差し込まれている。また、ガス導入管3は、ヘッダー2の長手方向の中央部に位置する先細のノズル2aにその先端部が差し込まれている。ここで、ガス導入管3の左端部の内部には、図示は省略するが、矢印方向へのガス流れのみを許容する逆止弁が装着されているが、この逆止弁は必ずしも必要ではない。

#### 【0027】

この図3に示す方法においては、ガス導入管3と栓体2bで閉じられたヘッダー2を介してガス供給装置4aから前記と同じ雰囲気ガスを熱処理前の先行の被処理管群1aの管の内部に供給する(同図(a)参照)。

#### 【0028】

次いで、上記の状態を保持したまま、先行の被処理管群1aを白抜き矢印の方向に搬送して熱処理し、被処理管群1aの先端が熱処理炉5の出側に到達した後、その管の内部への雰囲気ガス供給を入側のガス供給装置4aから出側のガス供

給装置4 b からの供給に切り替え、入側のガス供給装置4 a を後続の被処理管群の管の内部への雰囲気ガス供給に備えさせる（同図（b）参照）。この時、ヘダー2 の突起部2 c の右端部に装着された栓体2 b は当然のことながら「開」とされる。

### 【0029】

図3の（c）は、前述したように、入側のガス供給装置4 a からの雰囲気ガス供給を受けた後続の被処理管群1 b と、出側のガス供給装置4 b からの雰囲気ガス供給を受けた先行の被処理管群1 aとの同時熱処理態様を示している。

### 【0030】

なお、図1および図3に示す方法において、被処理管の長さが極端に短い場合には、2本以上の被処理管をその管端部が内嵌する継手部材を用いて接続し、その長さを長くして被処理管群1 a（1 b、1 c）を構成する各被処理管としてもよい。

### 【0031】

上記図1および図3に示す方法においては、ヘッダー2とガス導入管3のセットは、これを循環使用することはいうまでもない。

### 【0032】

上記のように、熱処理炉に入る前の被処理管の内部に雰囲気ガスを流すことにより、管内部の空気がバージされる。従って、熱処理中に管の内表面に目標とする酸化皮膜が形成される。熱処理炉内でも、管の進行方向とは逆方向に雰囲気ガスが管内を流れる。即ち、洗浄後で熱処理前の管内面残留物は、熱処理の高温部で気化し、管外に放出させる。なお、気化した管内面残留物は、管内のガス流れで移動して未加熱部に達した所で再凝縮し、管内表面に再付着することもあるが、管内のガス流れを上記の方向とすることによって、たとえ再付着してもその後昇温され再気化するので、最終的には全て管内から排出される。その結果、EP管のように事前の電解研磨等を行わなくても、その内表面に所望の性能を有する均一な酸化皮膜が形成される。

### 【0033】

次に、雰囲気ガスとして露点が-60℃から+20℃までの範囲内にある水素

または水素とアルゴンの混合ガスを用いることとした理由、熱処理条件を650～1200°Cで1～1200分保持とした理由等について説明する。

#### 【0034】

##### 1. 雰囲気ガス

前述した酸化皮膜をNi基合金製管の内表面に生成させるためには、その雰囲気が重要であり、水素ガスまたは水素とアルゴンの混合ガス雰囲気でなければならない。また、前述の酸化皮膜を緻密に生成させるためには、上記の雰囲気に水分を含有させなければならない。その量は、露点で表したとき-60°Cから+20°Cまでの範囲である。望ましい露点の範囲は、0～10体積%のアルゴンを含む水素の雰囲気で焼鈍する場合には、-30～+20°C、10～80体積%のアルゴンを含む水素雰囲気では-50～0°Cである。

#### 【0035】

##### 2. 热処理条件(温度および時間)

热処理の温度と時間は、必要な酸化皮膜の構造と厚さを得るために制御する必要がある。まず、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が安定して効率よく生成する温度域を選択する必要があり、その温度域は650～1200°Cである。650°Cよりも低温では効率よくCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が生成しない。また、1200°Cよりも高温では生成したCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は粒成長により不均一となり、緻密性が失われ溶出防止に適した皮膜にならない。

#### 【0036】

热処理時間は皮膜の厚さを決める重要な因子であり、1分未満ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする第1層の酸化皮膜が、厚さ170nm以上の均一な皮膜にならない。一方、1200分よりも長時間の热処理では第1層の酸化皮膜が1200nmを超えて厚く生成してしまい、また酸化皮膜の全厚が1500nmを超えて剥離しやすくなり、皮膜のNi溶出防止効果が小さくなる。

#### 【0037】

上記の热処理の前に被処理管(Ni基合金管)に冷間加工を施しておくことが推奨される。冷間加工された表面では酸化皮膜の形成が容易になり、かつ皮膜が緻密になるからである。この冷間加工の加工率は30%以上であることが望まし

い。加工率の上限に制約はないが、通常の技術で可能な90%が実際上の上限になる。なお、この冷間加工は、冷間抽伸や冷間圧延である。

### 【0038】

酸化皮膜形成の熱処理の後にTT(Thermal Treatment)処理を施してもよい。この処理はNi基合金管の高温水中での耐食性、特に耐応力腐食割れ性を高めるのに有効である。熱処理温度は650～750℃、処理時間は300～1200分が適当である。また、この処理条件は、前記の酸化皮膜形成処理の条件と重複するので、酸化皮膜形成処理をもってTT処理に代えることもできる。

### 【0039】

#### 3. 母材のNi基合金

本発明のNi基合金管の母材は、Niを主要成分とする合金である。特に、Cを0.01～0.15%、Mnを0.1～1.0%、Crを10～40%、Feを5～15%およびTiを0～0.5%含み、残部がNiおよび不純物からなる合金が望ましい。その理由は次のとおりである。

### 【0040】

Cは、合金の粒界強度を高めるために0.01%以上含有させるのが望ましい。一方、良好な耐応力腐食割れ性を得るためにには、0.15%以下にするのが好ましい。さらに、好ましいのは0.01～0.06%、より好ましいのは0.015～0.025%である。

### 【0041】

Mnは、第2層のMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>主体の皮膜を形成させるために0.1%以上含有させるのが望ましい。ただし、1.0%を超えると合金の耐食性を低下させる。望ましい上限は0.50%である。

### 【0042】

Crは、金属の溶出を防止することのできる酸化皮膜を生成させるために必要な元素で、そのような酸化皮膜を生成させるためには10%以上含有させる必要がある。しかし、40%を超えると相対的にNi含有量が少なくなるので合金の耐食性が低下する。望ましいのは28.5～31.0%である。

### 【0043】

F eは、N iに固溶し高価なN iの一部に代えて使用できる元素で、5%以上含有させるのが望ましい。ただし、15%を超えるとN i基合金の耐食性が損なわれる。好ましいのは9.0~11.0%である。

#### 【0044】

T iは、合金の加工性を向上させる作用があるので必要に応じて添加するが、顕著な効果を得るためにには0.1%以上含有させるのが望ましい。しかし、0.5%を超えると合金の清浄性が損なわれる。添加時の望ましい上限は0.40%である。

#### 【0045】

上記の成分以外は実質的にN iである。優れた耐食性を備えたN i基合金とするためには、N i含有量は45~75%、望ましくは58~75%とするのが好ましい。不純物としてのS iは0.50%以下、Pは0.030%以下、好ましいのは0.015%以下、Sは0.015%以下、好ましいのは0.003%以下、C oは0.020%以下、好ましいのは0.014%以下、C uは0.50%以下、好ましいのは0.10%以下、Nは0.050%以下、A lは0.40%以下、Bは0.005%以下、M oは0.2%以下、N bは0.1%以下に抑えるのが望ましい。

#### 【0046】

上記のN i基合金として代表的なものは、下記の3種類である。

#### 【0047】

(1) C : 0.15%以下、S i : 0.50%以下、M n : 1.00%以下、P : 0.030%以下、S : 0.015%以下、C r : 14.00~17.00%、F e : 6.00~10.00%、C u : 0.50%以下、N i : 72.00%以上の合金。

#### 【0048】

(2) C : 0.05%以下、S i : 0.50%以下、M n : 0.50%以下、P : 0.030%以下、S : 0.015%以下、C r : 27.00~31.00%、F e : 7.00~11.00%、C u : 0.50%以下、N i : 58.00%以上の合金。

## 【0049】

(3) C : 0.015~0.025%、Si : 0.50%以下、Mn : 0.50%以下、P : 0.015%以下、S : 0.003%以下、Cr : 28.5~31.0%、Fe : 9.0~11.0%、Co : 0.020%以下、Cu : 0.10%以下、N : 0.050%以下、Al : 0.40%以下、B : 0.005%以下、Ti : 0.40%以下、Mo : 0.2%以下、Nb : 0.1%以下、Ni : 58.0%以上の合金。

## 【0050】

## 4. 酸化皮膜

## (1) 酸化皮膜の構造

図5は、本発明の方法により熱処理されたNi基合金管の内表面付近の断面を模式的に示したものである。図示のように、Ni基合金管の内表面には酸化皮膜6があるが、その断面構造は、大別すると母材7に近い方からCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体とする第1層8とその外側のMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主体とする第2層9からなる。

## 【0051】

図6は、Crが29.3%、Feが9.7%、残部がNiである合金を母材とするNi基合金管の内表面に本発明の熱処理方法により酸化皮膜を生成させた試料の2次イオン質量分析法(SIMS)による分析結果である。この図のCrの構成比の高い部分がCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする第1層であり、Mnの構成比の高い最外層がMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主体とする第2層である。これらの層にはMn、Al、Ti等の酸化物も含まれるがそれらの量はわずかである。

## 【0052】

酸化皮膜は、その中のNiの拡散速度が小さいものでなくてはならない。また、製品の使用中に皮膜が破壊されるようなことがあってもすぐに再生することも必要である。このような機能を持つには酸化皮膜が上記のような構造を有し、さらに、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする第1層のCr含有量、緻密さ等が適正でなければならない。

## 【0053】

従来のNi基合金の酸化皮膜の金属溶出防止能が低いのは、酸化皮膜中のCr

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  の占める割合が低いこと、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の膜厚が薄いこと、および $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の皮膜が緻密でないことに起因している。

#### 【0054】

##### (2) 第1層のCr含有量

高温水環境におけるNi基合金からのNiの溶出量に影響するのは、第1層の酸化皮膜中のCr濃度である。そして、そのNiの溶出量を小さくするためには、第1層中のCr含有量が50%以上で、かつ皮膜厚さと緻密さが所定の範囲にある場合である。このCr含有量が多いほど溶出防止効果が大きく、望ましいのは70%以上である。

#### 【0055】

なお、ここでいうCrの含有量とは、第1層である $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とする皮膜中の全金属成分の総量を100としたときにその中に占めるCrの質量%である。本明細書ではこのCr含有量が50%以上の皮膜を「 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ を主体とする皮膜」という。

#### 【0056】

##### (3) 第1層の中の $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶粒径

酸化皮膜の緻密さを示す尺度として $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶粒径が重要である。Ni基合金管の内面が高温水環境に曝されると、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 膜を通して母材からNiが溶出する。そのときNiは $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の粒界を拡散して移動する。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ の結晶粒径が50nmよりも小さいと、結晶粒界が多くなり、Niの拡散を助長し、その溶出が起こりやすくなる。従って、結晶粒径の下限は50nmである。

#### 【0057】

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 酸化皮膜がNi基合金管の内表面上に均一に生成していても、いろいろな理由により $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 膜の破壊が起こる。破壊が起こると酸化皮膜が全くない場合よりは少ないが、破壊箇所からのNiの溶出が起こる。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 膜が破壊される原因是、大きく分けると次の2つである。まず、製造中または使用中の製品管に負荷される外力である。製造中の外力の代表例は曲げ加工である。使用中の外力としては振動などが挙げられる。もう一つは、母材と酸化皮膜の熱膨張率の相違に基づく応力である。

**【0058】**

Ni基合金管の母材と酸化皮膜とでは熱膨張率に差がある。従って、内表面に高温で酸化皮膜を生成させた後、室温まで冷却すると酸化皮膜には圧縮応力が、母材には引張応力が発生する。Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶粒径が1000nmを超えて粗大になるとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の強度が低下し、上記のような応力による皮膜の破壊に対する抵抗力が小さくなる。

**【0059】**

なお、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶粒径とは、下記のようにして求めるものである。即ち、Ni基合金管を例えばプロムーメタノール液中で溶解し、残った酸化皮膜の母材界面側を、フィールドエミッション型2次電子顕微鏡(FE-SEM)により、20,000倍で3視野観察して各結晶の短径と長径の平均値を1結晶粒の粒径とし、それらの平均値を求める。その値が結晶粒径である。

**【0060】****(4) 第1層の皮膜厚さおよび酸化皮膜の全厚さ**

Ni基合金管の内表面からのNi溶出を防止する酸化皮膜として用いることのできる可能性があるのは、TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>である。いずれも高温水中で比較的溶解度が少なく緻密な酸化皮膜を生成させれば、Ni溶出の防止に有効である。しかし、Ni基合金中にTi、Al等が多量に存在すると金属間化合物や介在物が多くなり、合金の加工性や耐食性に好ましくない影響を及ぼす。従って、本発明ではNi基合金管の内表面にCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする酸化皮膜を積極的に生成させるのである。

**【0061】**

高温水環境におけるNi基合金管の内表面からのNiの溶出は、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を主体とする皮膜の厚さにも影響される。Niの溶出防止に対して有効なCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の皮膜の厚さは170～1200nmである。170nm未満の厚さでは比較的短時間で皮膜が破壊されてNiが溶出し始める。一方、1200nmを超えると、曲げ加工などの際に皮膜に亀裂が生じやすくなる。従って、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の皮膜の厚さは170～1200nmが適当である。

**【0062】**

前記のように母材と酸化皮膜との間には熱膨張率の差があるため、酸化皮膜の全厚さが1500 nmを超えると皮膜に亀裂が生じて剥離しやすくなる。従って、酸化皮膜の全厚さの上限を1500 nmとする。全厚さの最小値は、上記の第1層の厚さの望ましい下限値と次に述べる第2層の厚さの合計値である180 nmとなる。

### 【0063】

なお、酸化皮膜の全厚さとは、図6において酸素(O)の相対強度が最大値の半分になる位置(図6中に破線で示す位置)から図6の左端までの距離(L)をいう。このLから下記の第2層の厚さ(L<sub>2</sub>)を差し引いた厚さ(L<sub>1</sub>)が第1層の厚さである。

### 【0064】

#### (5) MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主体とする第2層

第2層は、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を主体とする酸化皮膜である。このMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>層は、母材中に含まれるMnが外層まで拡散することで生成する。MnはCrと比べると酸化物の生成自由エネルギーが低く、高い酸素分圧下で安定である。このため、母材近傍付近ではCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が優先的に生成し、MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>はその外層で生成する。Mn単独の酸化物にならないのはMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>がこの環境下で安定でCr量も十分あるからである。NiやFeも同様に酸化物の生成エネルギーが低いが、拡散速度が遅いためこのような層状酸化皮膜に成長しない。

### 【0065】

MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>により使用環境中においてCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が保護される。また、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜が何らかの理由で破壊された場合でもMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>が存在することによってCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>皮膜の修復が促進される。このような効果を得るためにMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の皮膜は10～200 nm程度の厚さで存在するのが望ましい。

### 【0066】

母材中のMn含有量を増やすとMnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>を積極的に生成させることができる。しかし、Mnをあまり増やすと耐食性に悪影響を及ぼして製造コストが上昇する。従って、前記のように母材のMn含有量は0.1～1.0%であること

が望ましい。特に望ましいのは0.20～0.40%である。

### 【0067】

#### 5. Ni 基合金製品の製造方法

本発明が対象とするNi基合金管の製造方法としては、所定の化学組成のNi基合金を溶製してインゴットとした後、通常、熱間加工一焼きなましの工程、または、熱間加工一冷間加工一焼きなましの工程で製造される。さらに、母材の耐食性を向上させるため、前述のTT処理が施されることもある。

### 【0068】

本発明の熱処理方法は、上記の焼きなましの後に行ってもよく、また焼きなましを兼ねて行ってもよい。焼きなましを兼ねて行えば、従来の製造工程に加えて酸化皮膜形成のための熱処理工程を追加する必要がなくなり、製造コストが嵩まない。また、前述したように、焼きなまし後にTT処理を行う場合は、これを酸化皮膜形成の熱処理と兼ねて行ってもよい。さらには、焼きなましとTT処理の両者を酸化皮膜形成の処理としてもよい。

### 【0069】

#### 【実施例】

実施例により本発明を詳細に説明する。

### 【0070】

表1に示す化学組成の合金を真空中で溶解し、そのインゴットを以下の工程で製品寸法の管にした。まず、インゴットを熱間鍛造してビレットにした後、熱間押出製管法により素管とし、この素管をコールドピルガーミルによる冷間圧延で外径23.0mm、肉厚1.4mmの抽伸用素管にした。次いで、この抽伸用素管を1100℃の水素雰囲気中で焼きなました後、冷間抽伸法により製品寸法が外径16.0mm、肉厚1.0mm、長さ18000mm（断面減少率=50%）の管に仕上げた。

### 【0071】

その後、各管の内外面をアルカリ性脱脂液およびリンス水で洗い、さらに内面をアセトン洗浄し、その内表面に上記2層からなる酸化皮膜を形成させるべく、表2に示す各条件による熱処理試験に供した。管の内部への雰囲気ガスの供給は

、図3に示す方法により行った（21本同時処理）。ただし、試験番号12についてはヘッダー2を管の後端側に配置し、本発明の方法とは逆方向に雰囲気ガスを供給した。また、雰囲気ガスの供給量は、いずれの場合も21本に対して合計で $7\text{Nm}^3/\text{h}$ とした。

### 【0072】

#### 【表1】

表 1

合金 No.	化 学 組 成 (質量%、残部: Niおよび不純物)								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	Ti	Co
A	0.015	0.23	0.25	0.002	0.001	29.0	9.5	0.19	0.01
B	0.021	0.25	0.27	0.012	0.001	15.9	8.4	0.20	0.01

### 【0073】

熱処理後の各管から試験片を採取し、その内表面に生成した酸化皮膜をSIMS分析法で調べて第1層（Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>主体の酸化皮膜）の厚さと第2層（MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>主体の酸化皮膜）の厚さを調べた。また、試験片をブロムーメタノール液に浸漬して分離した酸化皮膜をFE-SEMで観察し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の結晶粒径を調べた。

### 【0074】

試験片は、そのまま溶出試験に供しイオン溶出量を分析した。溶出試験では、オートクレープを使用し、純水中でNiイオンの溶出量を測定した。その際、試験片の内表面にTi製ロックを用いて純水を封じ込めることにより、治具等から溶出してくるイオンにより試験液が汚染するのを防いだ。試験温度は320℃とし、1000時間純水中に漬けた。試験終了後、直ちに溶液を高周波プラズマ溶解法（ICP）により分析し、Niイオンの溶出量を調べた。以上の結果を、表2に併せて示す。

### 【0075】

表2に示す結果からわかるように、本発明の方法に従って熱処理を行った試験番号1から7までのNi溶出量は0.01～0.03ppmの範囲で極めて少な

い。

### 【0076】

これに対し、雰囲気ガスの供給方法は本発明の方法であるが、雰囲気ガスの露点、熱処理温度および時間のいずれかが本発明で規定する条件を外れる比較例の試験番号8～11のNi溶出量は0.29～0.93ppmであった。また、雰囲気ガスの露点、熱処理温度および時間のいずれも本発明で規定する条件を満たすものの、雰囲気ガスの供給方向が本発明とは逆の試験番号12のNi溶出量は0.17ppmであった。

### 【0077】

【表2】

表 2

試験番号	合金No.	皮膜形成処理条件	ガスの流れ			露点			第1層(Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 主体の皮膜)			第2層(MnCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 主体の皮膜)			全皮膜厚さ			Ni溶出量(ppm)	区分
			H <sub>2</sub>	Ar	時間(分)	Cr濃度(質量%)	粒径(nm)	厚さ(nm)	Cr濃度(質量%)	粒径(nm)	厚さ(nm)	Cr濃度(質量%)	粒径(nm)	厚さ(nm)	Cr濃度(質量%)	粒径(nm)	厚さ(nm)		
1 A	1100	5	100		T→B	-5	92	320	810	110	110	920	0.01						
2 A	1100	5	100		T→B	-35	84	270	440	55	55	495	0.03	本発明例					
3 A	700	900	100		T→B	-15	87	290	670	80	80	750	0.02						
4 A	1100	5	80	20	T→B	15	93	340	930	120	120	1050	0.01						
5 A	1100	5	80	20	T→B	-15	88	280	520	60	60	580	0.03						
6 B	920	3	100		T→B	-35	85	240	470	50	50	520	0.03						
7 B	920	3	80	20	T→B	15	92	300	710	80	80	790	0.02						
8 A	1100	5	100		T→B	*-65	*37	80	20	25	25	*45	0.93						
9 A	*1250	3	80	20	T→B	15	93	*1080	1310	320	320	*1630	0.41						
10 A	1100	*1440	80	20	T→B	15	96	750	1460	290	290	*1750	0.29						
11 A	1100	5	80	20	T→B	*30	95	350	1520	330	330	*1850	0.35						
12 A	1100	5	80	20	*B→T	15	96	370	1210	370	370	*1580	0.17						

注1) ガスの流れ欄の「T→B」は管の先端から後端側、「B→T」は管の後端から先端側に向かう流れを示す。

注2) \* 印は、本発明で規定する範囲を外れることを示す。

本発明の熱処理方法によれば、内表面に高温純水環境下でのNi溶出を抑制す

る2層構造の酸化皮膜を確実かつ高能率に生成させ得るので、原子炉構造部材として使用して好適な品質の高いNi基合金管を安価に提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

##### 【図1】

本発明の第1の熱処理方法を説明するための平面図である。

##### 【図2】

本発明の第1の熱処理方法に用いるガス導入管とヘッダーを示す拡大平面図である。

##### 【図3】

本発明の第2の熱処理方法を説明するための平面図である。

##### 【図4】

本発明の第2の熱処理方法に用いるガス導入管とヘッダーを示す拡大平面図である。

##### 【図5】

本発明の熱処理方法で得られるNi基合金管の内表面付近の断面を模式的に示す図である。

##### 【図6】

本発明の熱処理方法で得られるNi基合金管の内表面付近のSIMS分析結果の一例を示す図である。

#### 【符号の説明】

1a、1b、1c：被処理管（Ni基合金管）群、

2：ヘッダー、

2a：ノズル、

2b：栓体、

2c：突起部、

3：ガス導入管、

4a、4b：ガス供給装置、

5：連続式熱処理炉、

5a：加熱帶、

5 b : 冷却帶、

6 : 酸化皮膜、

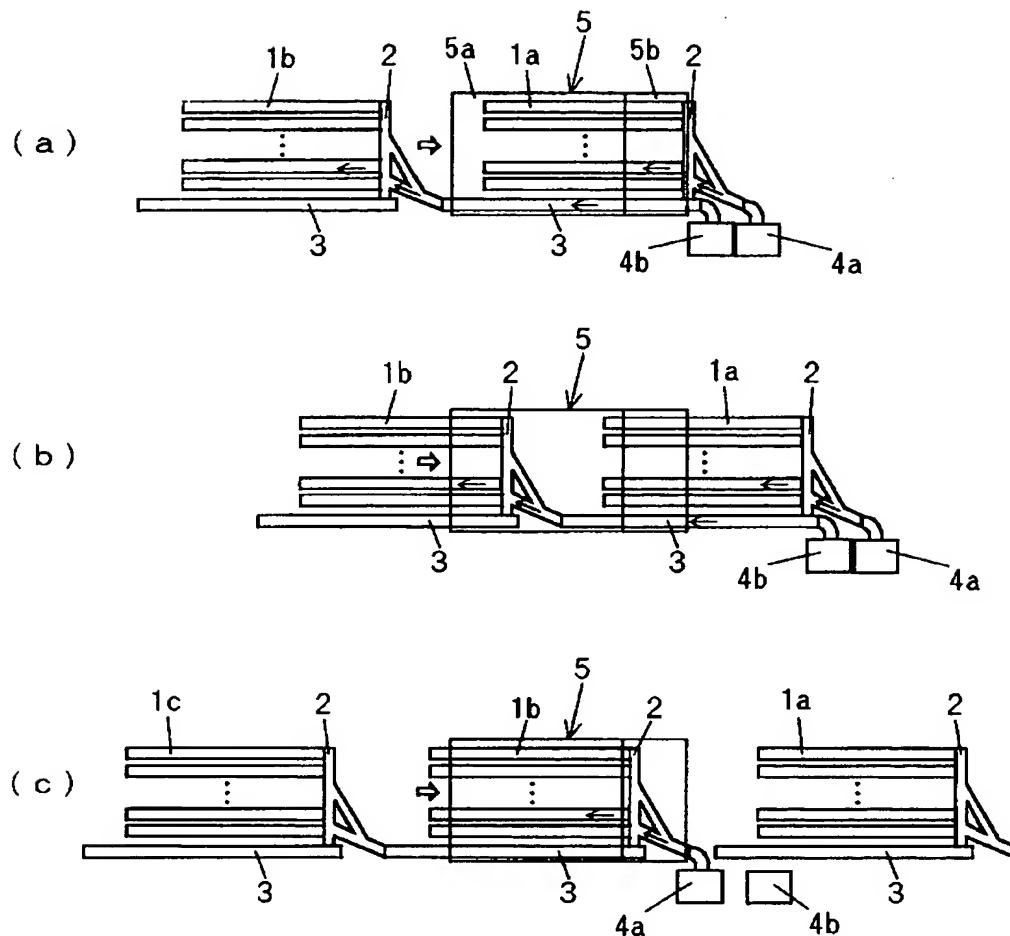
7 : 母材、

8 : 第1層、

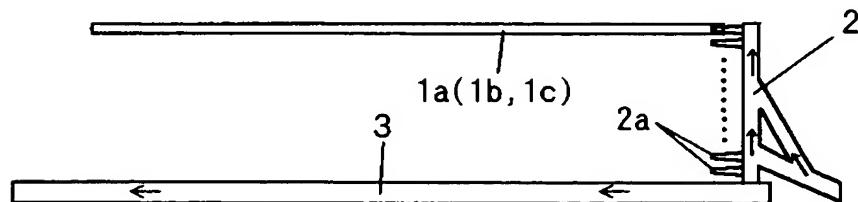
9 : 第2層。

【書類名】 図面

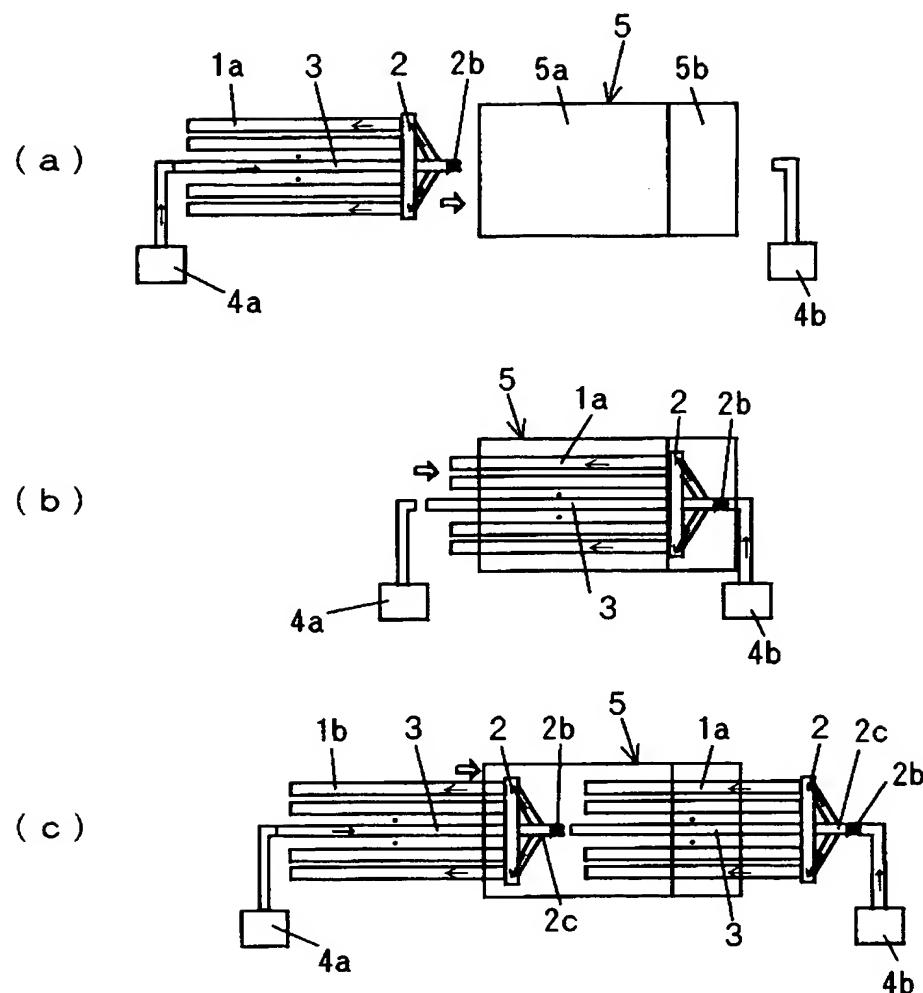
【図1】



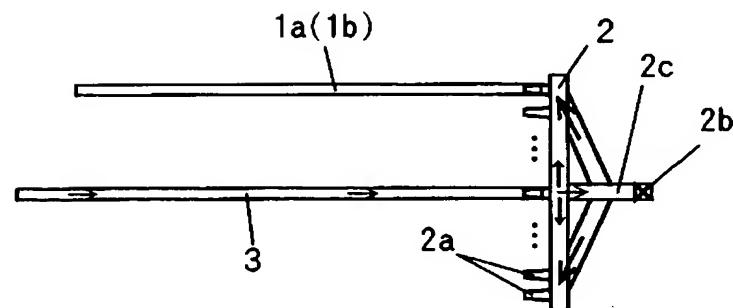
【図2】



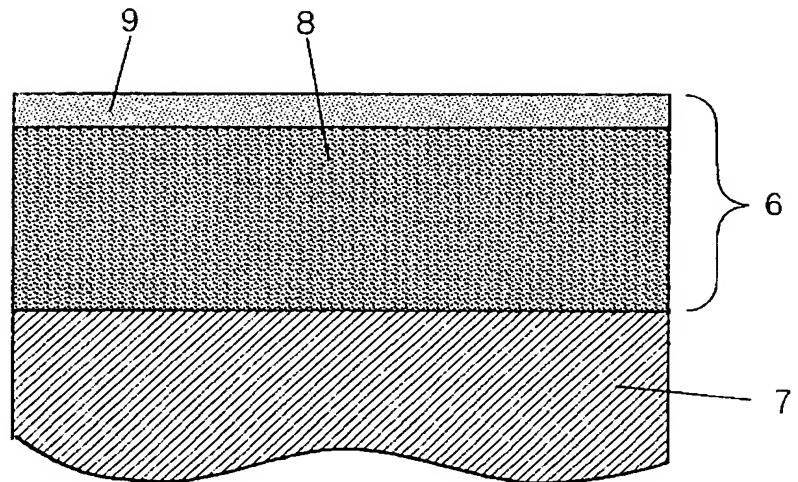
【図3】



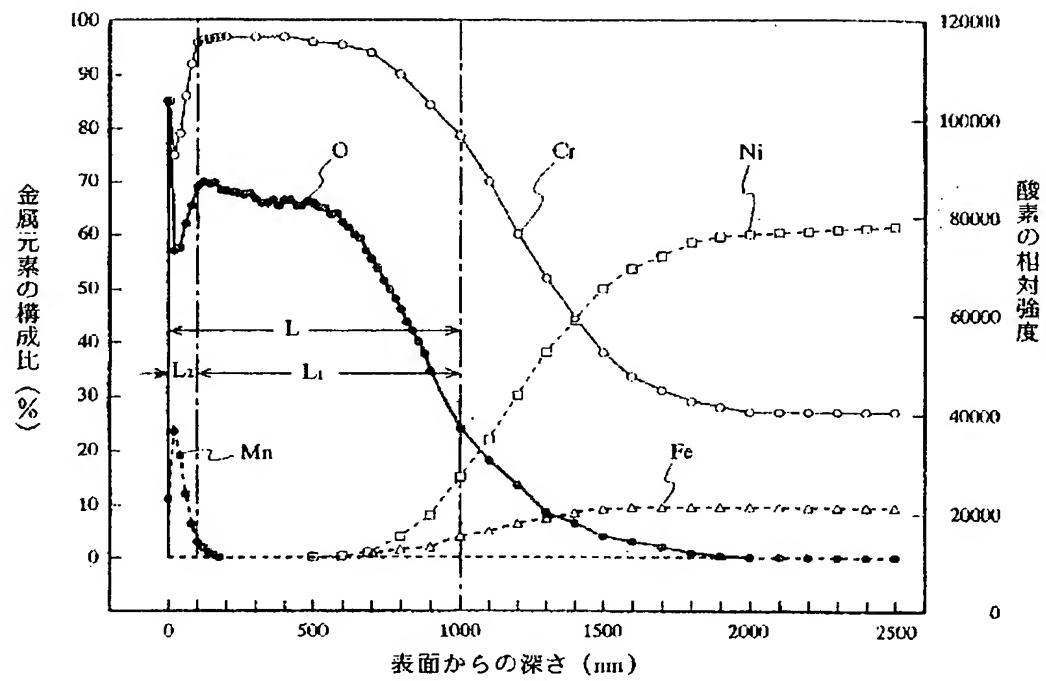
【図4】



【図5】



【図6】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】Ni基合金管の内表面に、高温水環境でNiの溶出を抑制する2層構造の酸化皮膜を確実かつ高能率に生成させることができ可能な熱処理方法の提供。

【解決手段】連続式熱処理炉の出側に最低2基のガス供給装置を設けるか、または出側と入側に各1基のガス供給装置を設け、これらガス供給装置のうちの1基と炉内を貫通するガス導入管とで炉装入前の被処理管の内部にその進行方向の先端側から露点が-60℃から+20℃までの範囲内にある水素または水素とアルゴンの混合ガスからなる雰囲気ガスを供給しつつ管を炉に装入して650～1200℃で1～1200分保持する際、管の先端が炉の出側に到達した後に管の内部への雰囲気ガスの供給を他のガス供給装置からの供給に切り替える操作を繰り返す熱処理方法。

【選択図】なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号 特願2002-035878  
受付番号 50200195411  
書類名 特許願  
担当官 第五担当上席 0094  
作成日 平成14年 2月21日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

【提出日】 平成14年 2月13日

次頁無

出証特2003-3076484

特願 2002-035878

出願人履歴情報

識別番号 [000002118]

1. 変更年月日 1990年 8月16日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
氏 名 住友金属工業株式会社